

POWERED BY **Dialog**

---

**ALUMINUM SALT, AND PHOTORECORDING MEDIUM AND INFRARED CUTTING FILTER USING THE SAME****Publication Number:** 2000-229931 (JP 2000229931 A) , August 22, 2000**Inventors:**

- KITAYAMA YASUYUKI
- IKEDA MASAACKI

**Applicants**

- NIPPON KAYAKU CO LTD

**Application Number:** 11-345038 (JP 99345038) , December 03, 1999**Priority:**

- 10-349093 [JP 98349093], JP (Japan), December 08, 1998

**International Class:**

- C07C-255/24
- B41M-005/26
- C09K-003/00
- G02B-005/22
- G11B-007/24

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an aluminum salt which can improve record-regenerating characteristics in a photorecording medium, to provide the photorecording medium using the aluminum salt, and to provide an infrared cutting filter having excellent light resistance and excellent heat resistance. **SOLUTION:** This aluminum salt comprises an aluminum cation and an anion. Therein, the aluminum cation has a skeletal structure of the formula [(m) is an integer of 1 or 2; amino groups which may have substituents are bound to the 4-positions of the four phenyl groups, respectively, which are bonded to the two nitrogen atoms bound to the rings A; at least one of the four amino groups has a cyanoalkyl group as a substituent; and the rings A and B may further have substituents]. A precursor of the aluminum salt. **COPYRIGHT:** (C)2000,JPO

**JAPIO**

© 2001 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.  
Dialog® File Number 347 Accession Number 6644115

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-229931

(P2000-229931A)

(43) 公開日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>    | 識別記号  | F I            | テーマコード* (参考) |
|------------------------------|-------|----------------|--------------|
| C 0 7 C 255/24               |       | C 0 7 C 255/24 |              |
| B 4 1 M 5/26                 |       | C 0 9 K 3/00   | 1 0 5        |
| C 0 9 K 3/00                 | 1 0 5 | G 0 2 B 5/22   |              |
| G 0 2 B 5/22                 |       | G 1 1 B 7/24   | 5 1 6        |
| G 1 1 B 7/24                 | 5 1 6 | B 4 1 M 5/26   | Y            |
| 審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) |       |                |              |

|              |                        |          |   |
|--------------|------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号    | 特願平11-345038           | (71) 出願人 | 000004086<br>日本化薬株式会社<br>東京都千代田区富士見1丁目11番2号 |
| (22) 出願日     | 平成11年12月3日 (1999.12.3) | (72) 発明者 | 北山 靖之<br>埼玉県大宮市北袋町2-336                     |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平10-349093           | (72) 発明者 | 池田 征明<br>東京都板橋区舟渡2-4-3-901                  |
| (32) 優先日     | 平成10年12月8日 (1998.12.8) |          |   |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)               |          |   |

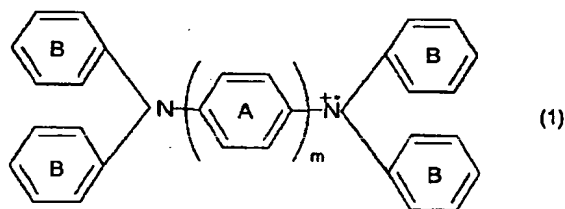
(54) 【発明の名称】 アミニウム塩及びこれを用いた光記録媒体及び赤外線カットフィルター

## (57) 【要約】

【課題】 光記録媒体において、記録再生特性および保存安定性の向上が可能なアミニウム塩、これを用いた光記録媒体及び耐光性、耐熱性に優れた赤外線カットフィルターの開発。

【解決手段】 アミニウムカチオンとアニオンとからなるアミニウム塩において、アミニウム塩が、下記式 (1)

【化1】



(式中、mは1又は2の整数である。) で示される骨格構造を有し、2つの環Aに結合した窒素原子に、結合する4つのフェニル基のそれぞれの4位に、置換基を有していてもよいアミノ基が結合しており、該4つのアミノ基の少なくとも1つが、置換基として、シアノアルキル基を有し、環A及びBが更に置換基を有していてもよい

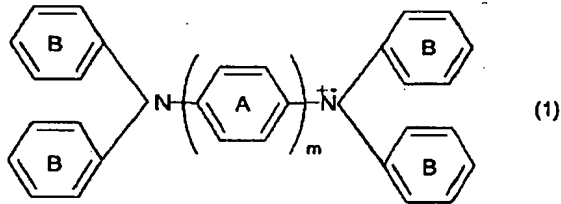
アミニウム塩であるアミニウム塩及びその前駆体、並びにそのアミニウム塩を用いた光記録媒体及び赤外線カットフィルター。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アミニウムカチオンとアニオンとからなるアミニウム塩において、アミニウムカチオンが下記式

(1)

【化1】



(式中、mは1又は2の整数である。)で示される骨格構造を有し、環Aに結合した2つの窒素原子に結合する4つのフェニル基のそれぞれの4位に、置換基を有していてもよいアミノ基が結合しており、該4つのアミノ基の少なくとも1つが、置換基として、シアノアルキル基を有するアミニウムカチオンであるアミニウム塩及びその酸化前駆体。

【請求項2】 シアノアルキル基がシアノ(C1～C5)アルキル基である請求項1に記載のアミニウム塩及びその酸化前駆体。

【請求項3】 4つのアミノ基の全てにシアノアルキル基が結合している請求項1または2に記載のアミニウム塩及びその酸化前駆体。

【請求項4】 シアノアルキル基が結合しているアミノ基がジ(シアノアルキル)アミノ基である請求項3に記載のアミニウム塩及びその酸化前駆体。

【請求項5】 シアノアルキル基がシアノプロピル基である請求項4に記載のアミニウム塩及びその酸化前駆体。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれか一項に記載のアミニウム塩を記録層に含有することを特徴とする光記録媒体。

【請求項7】 請求項1ないし5のいずれか一項に記載のアミニウム塩を含有する層を有する赤外線カットフィルター。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は赤外領域に吸収を有するアミニウム塩及びその酸化前駆体、またそのアミニウム塩を用いた光記録媒体及び赤外線カットフィルターに関する。特に耐熱性及び耐光性に優れたアミニウム塩、更に光記録媒体において、繰り返し再生における耐久性及び耐光性を向上させるアミニウム塩及びそれを用いた光記録媒体に関し、また本発明のアミニウム塩を含有する耐熱性及び耐光性に優れた赤外線カットフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、赤外線吸収剤であるアミニウム塩は、断熱フィルム及びサングラス等に広く利用されている。しかし、光や製造時における加熱処理などにより劣

化が起こり、色素自体の耐熱性及び耐光性が問題となっている。また、有機色素を含有する光記録媒体、特に1回のみ記録可能なCD-R、DVD-R等の光ディスク及び光カード等に利用する色素として、シアニン系色素等の有機色素が種々提案されているが、一般に、熱及び光に対して、それらの色素が変化しやすい等の原因から記録再生特性および保存安定性が低下するという問題があった。更に赤外線カットフィルターや熱線遮断フィルムについては、色素の耐熱性、耐光性、赤外線吸収率、可視光透過率等の点で、満足する色素は提供されていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 この様な問題の解決を目的とする手段として、すでに特公平6-26028、特開平1-99885等に記載の如く、アミニウム塩、ジモニウム塩等を添加することが知られているが、耐熱性及び耐光性が未だ十分でなく、さらなる改善が望まれている。本発明はこの様な状況に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、従来のものよりも耐熱性及び耐光性の優れたアミニウム塩、更に該化合物を用いた耐光性、繰り返し耐久性のある光記録媒体、更に該アミニウム塩を用いた耐熱性及び耐光性の優れた赤外線カットフィルターを提供することにある。

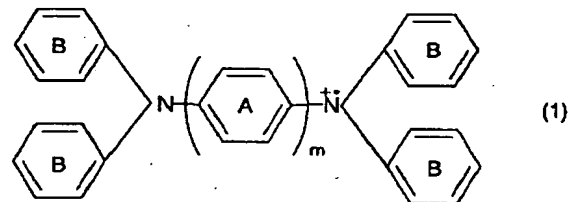
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意努力した結果、シアノ置換アルキル基を有するアミノ基が置換基として導入された特定のアミニウム塩が耐熱性及び耐光性に優れていることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち本発明は、(1) アミニウムカチオンとアニオンとからなるアミニウム塩において、アミニウムカチオンが下記式

(1)

【0005】

【化2】

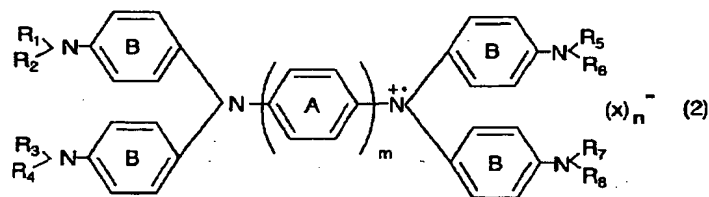


【0006】 (式中、mは1又は2の整数である。)で示される骨格構造を有し、環Aに結合した2つの窒素原子に結合する4つのフェニル基のそれぞれの4位に、置換基を有していてもよいアミノ基が結合しており、該4つのアミノ基の少なくとも1つが、置換基として、シアノアルキル基を有するアミニウムカチオンであるアミニウム塩及びその酸化前駆体、(2) シアノアルキル基がシアノ(C1～C5)アルキル基である(1)に記載のアミニウム塩及びその酸化前駆体、(3) 4つのアミノ基の全てにシアノ置換アルキル基が結合している(1)ま

たは(2)に記載のアミニウム塩及びその酸化前駆体、(4)シアノ置換アルキル基が結合しているアミノ基がジ(シアノアルキル)アミノ基である(3)に記載のアミニウム塩及びその酸化前駆体、(5)シアノアルキル基がシアノプロピル基である(4)に記載のアミニウム塩及びその酸化前駆体、(6)(1)ないし(5)のいずれか一項に記載のアミニウム塩を記録層に含有することを特徴とする光記録媒体、(7)(1)ないし(5)のいずれか一項に記載のアミニウム塩を含有する層を有する赤外線カットフィルター、に関する。

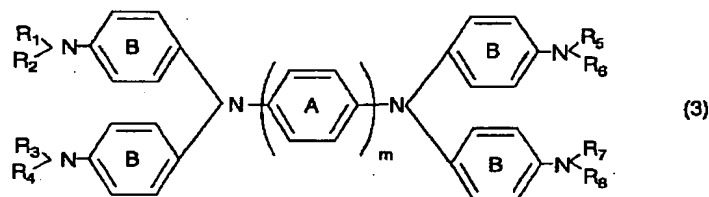
【0007】

【発明の実施の形態】本発明を詳細に説明する。本発明\*



【0009】式(2)において、mは1又は2の整数であり、環A、Bは更に1乃至4個の置換基を有していても良い。R1~R8は炭素数1から8の置換基であり、その少なくとも1つはシアノ置換アルキル基であり、残りはアルキル基である。また、Xは陰イオンであり、nは1または1/2である。

【0010】本発明の酸化前駆体は、式(1)において※



【0012】式(3)において、m、環A、B、R1~R8は前記と同じものを意味する。

【0013】環Aには1~4個の置換基を有していても、いなくても良い。結合しうる置換基としては、例えばハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、低級アルキル基が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等のC1~C5のアルコキシ基が挙げられ、低級アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基等のC1~C5のアルキル基が挙げられる。Aが置換基を有していないか、ハロゲン原子(特に塩素原子、臭素原子)、メチル基またはシアノ基で置換されているものが好ましい。置換基を2個有する場合、その置換位置はA環上の窒素原子の結合を1位としたとき(2, 5)位が好ましい。

【0014】又環Bに前記アミノ基以外の置換しうる置換基としてはハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、低級アルキル基が挙げられる。ハロゲ

\*のアミニウム塩は、アミニウムカチオンと対イオンとしてのアニオンとの塩であり、アミニウムカチオンとして、上記式(1)で示される骨格構造を有し、2つの4級窒素に結合する4つのフェニル基のそれぞれの4位に、置換基を有していてもよい、アミノ基が結合しており、該4つのアミノ基の少なくとも1つが、置換基として、シアノ置換アルキル基を有することを特徴とする。このようなアミニウム塩の例を化学式で示すと下記式(2)の通りである。

10 【0008】

【化3】

※分子をカチオン化していない化合物であって、上記のアミニウム塩を合成する際の間体である。前駆体を酸化反応することによって、アミニウム塩が得られる。このような前駆体の例を化学式で示すと下記式(3)の通りである。

【0011】

【化4】

ン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。又、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等のC1~C5のアルコキシ基が挙げられ、更に低級アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基等のC1~C5のアルキル基が挙げられる。

【0015】R1~R8の置換基は、少なくとも1つはシアノ置換アルキル基であり、残りは炭素数1~8(C1~C8)のアルキル基である。アルキル部分は直鎖状あるいは分岐鎖状のいずれでもよい。また、それぞれ同じであっても異なってもよい。シアノ置換アルキル基の具体例としては、例えばシアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、2-シアノプロピル基、4-シアノブチル基、3-シアノブチル基、2-シアノブチル基、5-シアノペンチル基、4-シアノペンチル基、3-シアノペンチル基、2-シアノペンチル基、6-シアノヘキシル基、5-シアノヘキシル基、4-シアノヘキシル基、3-シアノヘキシル基、2-シアノヘキシル基等のシアノ置換(C1~C8)アルキル基

が挙げられ、アルキル部分の炭素数が2～5のものが好ましい。更に好ましいものとしてはシアノプロピル基が挙げられる。R1～R8におけるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*ter*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等が挙げられる。

【0016】式(2)においてXは1価の陰イオン又は2価の陰イオンである。1価の陰イオンの場合nは1であり、2価の陰イオンの場合nは1/2である。1価の陰イオンとしては、例えば有機酸1価アニオン、無機1価アニオン等が挙げられる。有機酸1価アニオンとしては、例えば酢酸イオン、乳酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、プロピオン酸イオン、安息香酸イオン、シュウ酸イオン、コハク酸イオン、ステアリン酸イオン等の有機カルボン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、ナフタレンモノスルホン酸イオン、クロロベンゼンスルホン酸イオン、ニトロベンゼンスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、エタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等の有機スルホン酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、ブチルトリフェニルホウ酸イオン等の有機ホウ酸イオン等があげられ、好ましくは、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン等のハロゲンアルキルスルホン酸イオンもしくはアルキルアリールスルホン酸イオンが挙げられる。これらの陰イオンのうち、好ましいものとしては、例えばトリフルオロメタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン等が挙げられる。

【0017】無機1価アニオンとしては、例えばフッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等のハロゲンイオン、チオシアン酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、過塩素酸イオン、過ヨウ素酸イオン、硝酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、モリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、チタン酸イオン、バナジン酸イオン、リン酸イオン、ホウ酸イオン等があげられ、好ましいものとしては、過塩素酸イオン、ヨウ素イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン等があげられる。これらの無機陰イオンのうち、特に好ましいものとしては、例えば過塩素酸イオン、ヨウ素イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン等が挙げられる。

【0018】2価の陰イオンとしては、例えばナフタレン-1, 5-ジスルホン酸、R酸、G酸、H酸、ベンゾ\*

\*イルH酸、*p*-クロロベンゾイルH酸、*p*-トルエンスルホン酸、クロルH酸、クロルアセチルH酸、メタニルγ酸、6-スルホナフチル-γ酸、C酸、ε酸、*p*-トルエンスルホン酸、ナフタリン-1, 6-ジスルホン酸、1-ナフトール-4, 8-ジスルホン酸、等のナフタレンジスルホン酸誘導体、カルボニルJ酸、4, 4'-ジアミノスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸、ジJ酸、ナフタル酸、ナフタリン-2, 3-ジカルボン酸、ジフェン酸、スチルベン-4, 4'-ジカルボン酸、6-スルホ-2-オキシ-3-ナフトエ酸、アントラキノ-1, 8-ジスルホン酸、1, 6-ジアミノアントラキノ-2, 7-ジスルホン酸、2-(4-スルホフェニル)-6-アミノベンゾトリアゾール-5-スルホン酸、6-(3-メチル-5-ピラゾロニル)-ナフタレン-1, 3-ジスルホン酸、1-ナフトール-6-(4-アミノ-3-スルホ)アニリノ-3-スルホン酸等の2価の有機酸のイオンが挙げられる。好ましいものとしては、例えばナフタレン-1, 5-ジスルホン酸、R酸が挙げられる。

【0019】環A、環B、X、mの好ましい組み合わせは、例えばmが1または2、環Aが無置換であり、またはハロゲン、C1～C5アルキル基、C1～C5アルコキシ基もしくはシアノ基で置換され、環Bが無置換であり、R1～R8がいずれもシアノ(C2～C5)アルキル基、特に3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基、Xが例えば過塩素酸イオン、ヨウ素イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸等が挙げられる。

【0020】次に、本発明の一般式(2)で示されるアミニウム塩の具体例を表1～3に示す。表1～3中、1, 5-NpSは1, 5-ナフタレンジスルホン酸、TsOはトルエンスルホン酸イオンを表す。また、mが1の場合、Aが無置換である場合には「4H」と、mが2の場合、Aが無置換である場合には「8H」と、R1～R8が全てシアノエチル基(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)である場合には「4(EtCN, EtCN)」と、またR1～R8のうち、例えば1つが*n*-ブチル基で残りがシアノプロピル基(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)である場合には「3(*n*-PrCN, *n*-PrCN) (*n*-PrCN, *n*-Bu)」等と簡略して表記する。また、表3中(2, 5)はA環上の窒素原子の結合を1位としたときの置換位置のことである。

【0021】

表1

| NO. | m | A  | (R1, R2) (R3, R4) (R5, R6) (R7, R8) | X                | n |
|-----|---|----|-------------------------------------|------------------|---|
| 1   | 1 | 4H | 4( <i>n</i> -PrCN, <i>n</i> -PrCN)  | SbF <sub>6</sub> | 1 |
| 2   | 1 | 4H | 4( <i>n</i> -PrCN, <i>n</i> -PrCN)  | ClO <sub>4</sub> | 1 |

| 7  |   |    | 8                                 |          |     |
|----|---|----|-----------------------------------|----------|-----|
| 3  | 1 | 4H | 4 (n-PrCN, n-PrCN)                | TsO      | 1   |
| 4  | 1 | 4H | 4 (n-PrCN, n-PrCN)                | PF6      | 1   |
| 5  | 1 | 4H | 4 (n-PrCN, n-PrCN)                | BF4      | 1   |
| 6  | 1 | 4H | 4 (n-PrCN, n-PrCN)                | 1, 5-NpS | 1/2 |
| 7  | 1 | 4H | 4 (EtCN, EtCN)                    | SbF6     | 1   |
| 8  | 1 | 4H | 4 (EtCN, EtCN)                    | C104     | 1   |
| 9  | 1 | 4H | 4 (n-BuCN, n-BuCN)                | SbF6     | 1   |
| 10 | 1 | 4H | 4 (n-BuCN, n-BuCN)                | C104     | 1   |
| 11 | 1 | 4H | 4 (n-BuCN, n-BuCN)                | 1, 5-NpS | 1/2 |
| 12 | 1 | 4H | 3 (n-PrCN, n-PrCN) (n-PrCN, n-Bu) | SbF6     | 1   |

【0022】

表2

| NO. | m | A  | (R1, R2) (R3, R4) (R5, R6) (R7, R8) | X        | n   |
|-----|---|----|-------------------------------------|----------|-----|
| 13  | 1 | 4H | 3 (n-PrCN, n-PrCN) (n-PrCN, n-Bu)   | C104     | 1   |
| 14  | 1 | 4H | 3 (n-Bu, n-Bu) (n-Bu, n-PrCN)       | SbF6     | 1   |
| 15  | 1 | 4H | 3 (n-Bu, n-Bu) (n-Bu, n-PrCN)       | C104     | 1   |
| 16  | 1 | 4H | 3 (n-Bu, n-Bu) (n-Bu, n-BuCN)       | SbF6     | 1   |
| 17  | 1 | 4H | 3 (n-Bu, n-Bu) (n-Bu, n-BuCN)       | C104     | 1   |
| 18  | 1 | C1 | 4 (n-PrCN, n-PrCN)                  | SbF6     | 1   |
| 19  | 1 | C1 | 4 (n-PrCN, n-PrCN)                  | C104     | 1   |
| 20  | 1 | C1 | 4 (n-PrCN, n-PrCN)                  | 1, 5-NpS | 1/2 |
| 21  | 1 | C1 | 4 (EtCN, EtCN)                      | C104     | 1   |
| 22  | 1 | C1 | 4 (n-BuCN, n-BuCN)                  | SbF6     | 1   |
| 23  | 1 | C1 | 4 (n-BuCN, n-BuCN)                  | C104     | 1   |
| 24  | 1 | C1 | 4 (n-BuCN, n-BuCN)                  | 1, 5-NpS | 1/2 |

【0023】

表3

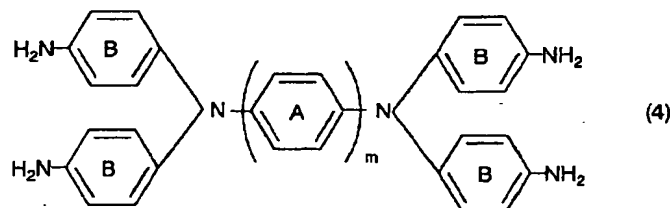
| NO. | A | (R1, R2) (R3, R4) (R5, R6) (R7, R 8 ) | X    | n |
|-----|---|---------------------------------------|------|---|
| 25  | 1 | C1 3 (n-PrCN, n-PrCN) (n-PrCN, n-Bu)  | C104 | 1 |
| 26  | 1 | C1 3 (n-Bu, n-Bu) (n-Bu, n-PrCN)      | SbF6 | 1 |
| 27  | 1 | C1 3 (n-Bu, n-Bu) (n-Bu, n-BuCN)      | C104 | 1 |
| 28  | 1 | 2Br (2, 5) 4 (n-PrCN, n-PrCN)         | SbF6 | 1 |
| 29  | 1 | 2Br (2, 5) 4 (n-BuCN, n-BuCN)         | SbF6 | 1 |
| 30  | 1 | CH3 4 (n-PrCN, n-PrCN)                | C104 | 1 |
| 31  | 1 | CH3 4 (n-BuCN, n-BuCN)                | C104 | 1 |
| 32  | 1 | CH3O 4 (n-PrCN, n-PrCN)               | C104 | 1 |
| 33  | 1 | 4F 4 (n-PrCN, n-PrCN)                 | C104 | 1 |
| 34  | 1 | CN 4 (n-PrCN, n-PrCN)                 | C104 | 1 |
| 35  | 2 | 8H 4 (n-PrCN, n-PrCN)                 | SbF6 | 1 |
| 36  | 2 | 8H 4 (n-PrCN, n-PrCN)                 | C104 | 1 |
| 37  | 2 | 8H 4 (n-BuCN, n-BuCN)                 | C104 | 1 |

【0024】本発明の一般式(1)で表されるアミニウム塩は、例えば次の様な方法で得ることができる。すなわち、p-ニトロハロベンゼンとp-フェニレンジアミン又はベンジジンをウルマン反応で反応させ、得られるN, N, N', N'-テトラキス(ニトロフェニル)-p-

フェニレンジアミン又はベンジジンを還元する方法(例えば特公昭43-25335号公報に記載された方法)で得られる下記式(4)

【0025】

【化5】



【0026】で表されるアミノ体を、有機溶媒中、好ましくはDMF、DMI、NMP等の水溶性極性溶媒中、30～160℃、好ましくは50～140℃でハロゲン化された対応するシアノアルキルと反応させ全置換体を得るか、又は先に所定のモル数のハロゲン化アルキルと反応させた後、ハロゲン化された対応するシアノアルキルと反応させ本発明の式(3)で表される酸化前駆体を得ることができる。これら酸化前駆体の具体例としては、前記表1～表3において分子がカチオン化されておらず、かつ陰イオンXを有しない化合物があげられる。

【0027】その後、酸化前駆体を、有機溶媒中、好ましくはDMF、DMI、NMP等の水溶性極性溶媒中、0～100℃、好ましくは5～70℃で対応する銀塩を添加して、酸化することにより、本発明の一般式(1)で表されるアミニウム塩が得られる。また、酸化前駆体を硝酸銀、過塩素酸銀、塩化第二銅等の酸化剤で酸化し、その反応液に、所望のアニオンの酸もしくは塩を添加して塩交換を行う方法によっても一般式(1)で表されるアミニウム塩を合成することが出来る。

【0028】本発明の光記録媒体は、基板上に記録層を有するもので、該記録層は上記の本発明のアミニウム塩を含有することを特徴とする。この記録層は、本発明のアミニウム塩単独で含有されていても良く、またバインダー等の各種添加剤と混合して含有されていても良い。この場合、本発明のアミニウム塩により情報が記録される。

【0029】また、本発明のアミニウム塩を、有機色素により情報が記録される光記録媒体の記録層に含有させることによって、該光記録媒体の耐光性を向上させることができる。このような光記録媒体も本発明の光記録媒体の一種である。光記録媒体において、本発明のアミニウム塩と併用しうる有機色素としては、一般的に知られている色素、例えばシアニン系色素、スクワリリウム系色素、インドアニリン系色素、フタロシアニン系色素、アゾ系色素、メロシアニン系色素、ポリメチン系色素、ナフトキノン系色素、ピリリウム系色素等が挙げられる。

【0030】これらの有機色素1モルに対して、本発明のアミニウム塩は、一般的に0.01～10モル、好ましくは0.03～3モル使用される。

【0031】本発明の光記録媒体は、基板上に本発明のアミニウム塩及び所望により色素を含有する記録層を設けたもので、必要に応じ、反射層、保護層が設けられる。基板としては既知のものを任意に使用することが出

来る。例えば、ガラス板、金属板又はプラスチック板もしくはフィルムがあげられ、これらを製造するためのプラスチックとしてはアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、メタクリル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、非晶質ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂等があげられる。基板の形状については、ディスク状、カード状、シート状、ロールフィルム状等種々のものがあげられる。

【0032】ガラスまたはプラスチック基板には記録時のトラッキングを容易にするために案内溝を形成させてもよい。また、ガラスまたはプラスチック基板にはプラスチックバインダーまたは無機酸化物、無機硫化物等の下引き層を設けてもよく、下引層は基板より熱伝導率の低いものが好ましい。

【0033】本発明の光記録媒体における記録層は、例えば、一般式(1)で表されるアミニウム塩およびより好ましくは一般式(1)で表されるアミニウム塩と他の有機色素を公知の有機溶剤、例えばテトラフルオロプロパノール(TFP)、オクタフルオロペンタノール(OFPP)、ダイアセトンアルコール、メタノール、エタノール、ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジクロロエタン、イソホロン、シクロヘキサノン等に溶解し、必要に応じて、適当なバインダーを加え、その溶液をスピンコーター、バーコーター、ロールコーター等により基板上に塗布することにより得ることが出来る。その他の方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、ドクターブレード法、キャスト法もしくは基板を溶液中に漬けるディッピング法によっても得ることができる。ここにおいてバインダーとしてはアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂等が使用される。

【0034】記録層の膜厚は、記録感度や反射率を考慮すると、好ましくは0.01μm～5μm、より好ましくは0.02μm～3μmである。

【0035】本発明の光記録媒体には、必要により記録層の下に下引層を、また記録層上に保護層を設けることが出来、さらに記録層と保護層の間に反射層を設けることが出来る。反射層を設ける場合、反射層は金、銀、銅、アルミニウム等、好ましくは金、銀、もしくはアルミニウムの金属で構成され、これらの金属は単独で使用してもよく、2種以上の合金としてもよい。このものは真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等で成膜される。このような反射層の厚さは、0.02～2μmである。反射層の上に設けられることのある

10

20

30

40

50

保護層は、一般に、紫外線硬化樹脂をスピンコート法により塗装した後、紫外線を照射し、塗膜を硬化させて形成されるものである。その他、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂等も保護膜の形成材料に用いられる。このような保護膜の厚さは、通常、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

【0036】本発明の光記録媒体における情報の記録、あるいは画像の形成はレーザー、例えば、半導体レーザー、ヘリウムネオンレーザー、He-Cdレーザー、YAGレーザー、Arレーザー等の集光したスポット状の高エネルギービームを基板を通して、もしくは基板と反対側から記録層に照射することにより行われ、情報あるいは画像の読み出しは、低出力のレーザービームを照射することにより、ピット部とピットが形成されていない部分の反射光量もしくは透過光量の差を検出することにより行われる。

【0037】本発明の赤外線カットフィルターにおいて、アミニウム塩を含有させるとは基材の内部にアミニウム塩含有されることだけではなく、基材の表面に塗布した場合、基材と基材の間に挟まれた状態でもよい。上記アミニウム塩を用いて、赤外線カットフィルターを作製する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば次の方法が利用できる。

【0038】例えば、(1)樹脂に本発明のアミニウム塩を混練し、加熱成形して樹脂板或いはフィルムを作製する方法、(2)アミニウム塩と樹脂モノマーまたは樹脂モノマーの予備重合体を重合触媒の存在下にキャスト重合し、樹脂板或いはフィルムを作製する方法、(3)アミニウム塩を含有する塗料を作製し、透明樹脂板、透明フィルム、或いは透明ガラス板にコーティングする方法、(4)アミニウム塩を接着剤に含有させて、合わせ樹脂板、合わせ樹脂フィルム、或いは合わせガラス板を作製する方法、等である。

【0039】(1)の方法において、ベースとなる樹脂としては、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリアクリル酸等、種々の樹脂が挙げられる。作製方法としては、本発明の化合物をベース樹脂の粉体或いはペレットに添加し、 $150 \sim 350^\circ\text{C}$ に加熱、溶解させた後、成形して樹脂板を作製する方法等が挙げられる。一般式(1)で表される本発明のアミニウム塩の添加量は、作製する樹脂板或いはフィルムの厚み、吸収強度、可視光透過率によって異なるが、一般的にバインダー樹脂の重量に対して、通常 $0.01 \sim 30$ 重量%、好ましくは $0.03 \sim 15$ 重量%使用される。

【0040】(2)の方法において、作製される樹脂としてはアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂等が挙げられる。その中でも、硬度、耐熱性、耐薬品性に優れたアクリルシートが得られるメタクリル酸メチルの塊状重合によるキャスト法が好ましい。また、熱重合させる場合、重合触媒としては公知のラジカル熱

重合開始剤が利用できる。加熱温度は、一般的に $40 \sim 200^\circ\text{C}$ であり、時間は一般的に30分～8時間程度である。また熱重合以外に、光重合開始剤や増感剤を添加して光重合する方法も利用できる。使用量は前記樹脂に対して、通常 $0.01 \sim 30$ 重量%、好ましくは $0.03 \sim 15$ 重量%使用される。

【0041】(3)の方法としては、本発明のアミニウム塩をバインダー樹脂及び有機溶媒に溶解させて塗料化する方法等がある。例えば、脂肪族エステル樹脂、アクリル系樹脂、等をバインダーとして用いる事ができる。溶媒としては、ハロゲン系、アルコール系、ケトン系、エステル系の溶媒、或いはそれらの混合物の溶媒を用いることができる。本発明のアミニウム塩の濃度は、作製するコーティングの厚み、吸収強度、可視光透過率によって異なるが、バインダー樹脂に対して、一般的に $0.1 \sim 30$ 重量%である。このように作製した塗料は、透明樹脂フィルム、透明樹脂板等の上にスピンコーター、バーコーター、ロールコーター、スプレー等でコーティングして得ることができる。コーティングの厚みは通常 $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

【0042】(4)の方法において、接着剤としては、一般的なシリコン系、ウレタン系、アクリル系等の樹脂用、或いは合わせガラス用の公知な透明接着剤が使用できる。本発明の化合物を通常 $0.1 \sim 30$ 重量%添加した接着剤を用いて透明な樹脂板同士、樹脂板と樹脂フィルム、樹脂板とガラス、樹脂フィルム同士、樹脂フィルムとガラス、ガラス同士を接着して、フィルターを作製する。

【0043】尚、それぞれの方法で混練、混合の際、紫外線吸収剤、可塑剤などの通常の樹脂成形に用いる添加剤を加えても良い。

【0044】また、本発明の赤外線カットフィルターは、一般式(1)で表されるアミニウム塩だけでも良いが、他の近赤外線吸収化合物、例えばフタロシアニン系、シアニン系色素等と混ぜて作製しても良い。また、無機金属の近赤外線吸収化合物としては、例えば金属銅或いは硫化銅、酸化銅等の銅化合物、酸化亜鉛を主成分とする金属混合物、タングステン化合物、ITO、ATO等が挙げられる。

【0045】又、フィルターの色調を変えるために、可視領域に吸収を持つ色素を、本発明の効果を阻害しない範囲で加えることも好ましい。又、調色用色素のみを含有するフィルターを作製し、後で貼り合わせることもできる。

【0046】この様な赤外線カットフィルターは、ディスプレイの前面板に用いられる場合等には、可視光の透過率は高いほど良く少なくとも40%以上、好ましくは50%以上必要である。近赤外のカット領域は通常 $800 \sim 900 \text{ nm}$ 、より好ましくは $800 \sim 1000 \text{ nm}$



であり、その領域の平均透過率が50%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下、特に好ましくは10%以下になることが望ましい。

#### 【0047】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明が、これらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中、部は特に特定しない限り重量部を表す。

#### 【0048】実施例1

##### 酸化前駆体合成

DMF 16部中にN, N, N', N' -テトラキス(アミノフェニル) -p-フェニレンジアミン2.2部、炭酸カリウム8.6部、4-ブロモブチロニトリル12部を加え、130℃で10時間反応する。冷却後、液濾過し、この反応液にメタノール40部を加え、5℃以下で1時間攪拌する。生成した結晶を濾過し、メタノールで洗浄した後、乾燥しNo. 1の化合物の酸化前駆体である薄茶色結晶2.8部を得た。

融点 165~170℃

IR 2232 cm<sup>-1</sup> (CN伸縮)

#### 【0049】実施例2

上記実施例1の4-ブロモブチロニトリルの代わりに、5-ブロモバレロニトリルを用いた以外は同様に反応させNo. 9化合物の酸化前駆体2.0部を得た。

融点 105~116℃

IR 2230 cm<sup>-1</sup> (CN伸縮)

【0050】その他の酸化前駆体についても上記実施例1と同様に対応するアルキル化試薬を用い、フェニレンジアミン誘導体を合成することにより、合成できる。

#### 【0051】実施例3

##### アミニウム塩合成(酸化反応)

DMF 14部中に、上記実施例1で合成した前駆体N, N, N', N' -テトラキス{p-ジ(シアノプロピル)アミノフェニル} -p-フェニレンジアミン1.0部を加え、60℃に加熱溶解した後、DMF 14部に溶解した六フッ化アンチモン酸銀0.36部を加え、30分反応する。冷却後析出した銀を濾別する。この反応液に水20部をゆっくりと滴下し、滴下後15分攪拌する。生成した緑色結晶を濾過し、50部の水で洗浄し、得られたケーキを乾燥して、No. 1のアミニウム塩1.4部を得た。

$\lambda_{\max}$  440、880、1372 nm (アセトン)

吸光係数 21,700 (880 nm)

分解温度 297℃ (TG-DTA)

#### 【0052】実施例4

上記実施例3の六フッ化アンチモン酸銀の代わりに硝酸銀を用い、その反応液に1,5-ジナフタレンスルホン酸を加えて反応させた以外は同様に合成し、No. 6のアミニウム塩1.0部を得た。

$\lambda_{\max}$  420、886、1320 nm (アセトン)

吸光係数 25,700 (886 nm)

分解温度 161℃ (TG-DTA)

#### 【0053】実施例5

上記実施例3の六フッ化アンチモン酸銀の代わりに、過塩素酸銀を用いた以外は同様に反応させNo. 2のアミニウム塩1.4部を得た。

$\lambda_{\max}$  418、884、1370 nm (アセトン)

吸光係数 18,900 (884 nm)

分解温度 235℃ (TG-DTA)

#### 10 【0054】実施例6

上記実施例3の六フッ化アンチモン酸銀の代わりに、六フッ化リン酸銀を用いた以外は同様に反応させNo. 4のアミニウム塩1.4部を得た。

$\lambda_{\max}$  418、890、1368 nm (アセトン)

吸光係数 21,200 (890 nm)

分解温度 228℃ (TG-DTA)

#### 【0055】実施例7

上記実施例3の六フッ化アンチモン酸銀の代わりに、四フッ化ホウ酸銀を用いた以外は同様に反応させNo. 5のアミニウム塩1.4部を得た。

$\lambda_{\max}$  420、886、1320 nm (アセトン)

吸光係数 19,600 (886 nm)

分解温度 335℃ (TG-DTA)

#### 【0056】実施例8

上記実施例1で得られた前駆体の代わりに実施例2で得られた前駆体を用い、実施例3と同様に反応させNo. 9のアミニウム塩1.1部を得た。

$\lambda_{\max}$  416、920 nm (アセトン)

吸光係数 20,000 (920 nm)

30 分解温度 309℃ (TG-DTA)

【0057】その他の化合物例についても上記実施例3と同様に前駆体に対応する銀塩はじめ前記した種々の酸化剤で酸化した後、対応する陰イオンを反応させることにより、合成できる。

#### 【0058】実施例9

前記実施例3で得られたNo. 1のアミニウム塩0.02部とシアニン色素(OM-57、富士写真フィルム社製)0.10部をテトラフルオロプロパノール1.0部に溶解し、0.2  $\mu$ mのフィルターを通過させて塗布液を得た。この溶液5mlをグループ付5インチポリカーボネート樹脂基板上にピペットにて滴下し、スピンコーターにて塗布、乾燥し、有機薄膜記録層を形成した。塗布膜の最大吸収波長は719 nmであった。得られた塗布膜に金をスッパッタリング法で製膜し、反射層として、光記録媒体を作製した。得られた光記録媒体をCD-R用記録再生機で評価したところ、記録、再生が可能であった。

#### 【0059】実施例10

テトラフルオロプロパノール1.5部にシアニン色素(OM-57)0.3部を溶解し、その溶液に、それぞれ前

記各実施例で得られたNo. 1のアミニウム塩(試料1)、No. 2のアミニウム塩(試料2)、No. 4のアミニウム塩(試料3)、No. 5のアミニウム塩(試料5) 0.04部を添加し、塗液を作成した。得られた塗液をポリカーボネート基板にデスピンコートし、色素膜を作成した。得られた色素膜をスガ試験機製紫外線ロングライフカーボンアーク耐光試験機(ブラックパネル温度63℃)に入れ、基板側から光を照射し、10時

間、20時間、40時間で耐光安定性試験を行った。その後、シアニン色素の残存率を分光光度計にて測定した。結果を表4に示す。なお、No. 1のアミニウム塩の代わりにテトラキス(p-ジ(n-ブチル)アミノフェニル)フェニレンアミニウムの六フッ化アンチモン酸塩(比較試料1)を用いた以外は同様にして色素膜を作成し、評価し、結果を表4に示した。

【0060】

表4 (耐光安定性試験)

シアニン色素の残存率 (%)

|       | 初期  | 10時間後 | 20時間後 | 40時間後 |
|-------|-----|-------|-------|-------|
| 試料1   | 100 | 79    | 70    | 30    |
| 試料2   | 100 | 83    | 73    | 46    |
| 試料3   | 100 | 80    | 73    | 42    |
| 試料4   | 100 | 87    | 75    | 36    |
| 比較試料1 | 100 | 76    | 50    | 0     |

#### 【0061】 実施例11

テトラフルオロプロパノール10部に、それぞれ前記各実施例で得られたNo. 1のアミニウム塩(試料1)、No. 2のアミニウム塩(試料2)、No. 4のアミニウム塩(試料3)、No. 5のアミニウム塩(試料5) 0.1部を溶解し、その溶液約1mgをポリカーボネート基盤に回転速度2000rpmでスピンコートし、本発明の赤外線カットフィルターを得た。得られた赤外線カットフィルターをスガ試験機製紫外線ロングライフカーボンアーク耐光試験機(ブラックパネル温度63℃)に入れ、基盤側から光を照射させ、10時間、20時

間、40時間で耐光安定性試験を行った。また、得られた赤外線カットフィルターを80℃の熱風乾燥機で1日、7日で耐熱安定性試験を行った。試験後、いずれも色素残存率を分光光度計にて測定した。耐光試験の結果を表2に、耐熱試験の結果を表3に示す。なお、比較例としてNo. 1のアミニウム塩の代わりにテトラキス(p-ジ(n-ブチル)アミノフェニル)フェニレンジイモニウムの六フッ化アンチモン酸塩(比較試料1)に変えた以外は同様にして赤外線カットフィルターを作成し、評価した。結果を表5及び表6に示す。

【0062】

表5 (耐光安定性試験)

各アミニウムの残存率 (%)

|       | 初期  | 10時間後 | 20時間後 | 40時間後 |
|-------|-----|-------|-------|-------|
| 試料1   | 100 | 99    | 96    | 85    |
| 試料2   | 100 | 98    | 97    | 80    |
| 試料3   | 100 | 98    | 95    | 82    |
| 試料4   | 100 | 98    | 93    | 81    |
| 比較試料1 | 100 | 77    | 61    | 45    |

#### 【0063】

表6 (耐熱安定性試験)

各アミニウムの残存率 (%)

|       | 初期  | 1日後 | 4日後 | 7日後 |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| 試料1   | 100 | 99  | 98  | 97  |
| 試料2   | 100 | 97  | 95  | 91  |
| 試料3   | 100 | 99  | 98  | 97  |
| 試料4   | 100 | 96  | 85  | 67  |
| 比較試料1 | 100 | 32  | 変色  |     |

#### 【0064】

【発明の効果】本発明のアミニウム塩は、極大吸収波長が900nm以上にあり、耐熱性及び耐光性に優れており、光記録媒体の記録層用の素材として使用できる。また、有機色素の耐光性を大幅に向上することができるので、例えば光記録媒体の記録層に当たる有機色素薄膜

に、本発明のアミニウム塩を含有させた場合、繰り返し再生における耐久性及び耐光安定性を著しく向上させた光記録媒体を提供することができる。さらに、本発明のアミニウム塩は、赤外部に極大吸収を持ち、また耐熱性及び耐光性が良好であることから、赤外線カットフィルム、断熱フィルム及びサングラスなどにも用いられる。